

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-25196

(24)(44)公告日 平成6年(1994)4月6日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 7 D 301/26

303/08

請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平2-19803	(71)出願人	999999999 ダイソー株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号
(22)出願日	平成2年(1990)1月29日	(72)発明者	大須賀 正就 大阪府豊中市東泉丘2-5-1 桃山台ハイツ106
(65)公開番号	特開平3-223267	(72)発明者	中田 哲也 兵庫県尼崎市大島2丁目35-2
(43)公開日	平成3年(1991)10月2日	(72)発明者	武田 静雄 愛媛県松山市高岡町783-50
		(72)発明者	山本 良一 兵庫県宝塚市伊子志3丁目14番28-112号
		(72)発明者	畑 彰 兵庫県尼崎市常吉字三百田1-5
		(74)代理人	弁理士 門多 透
		審査官	松浦 新司
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エピクロルヒドリンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2,3-ジクロロ-1-プロパノール及び／又は1,3-ジクロロ-2-プロパノールの1モル当量と1～1.2モル当量のアルカリ分を含有するアルカリ水溶液又はアルカリ懸濁液を用いて脱塩化水素反応によりエピクロルヒドリンを製造するに際し、予め上記ジクロロプロパノールに0.05～0.4モル当量のアルカリ分を10～40℃で混合して一部脱塩化水素させた後、1.15～0.7モル当量のアルカリ分と共に反応蒸留塔に連続的に供給して残部を脱塩化水素させ、生成したエピクロルヒドリンを水蒸気によりストリップングして塔頂から抜き出すことを特徴とするエピクロルヒドリンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は2,3-ジクロロ-1-プロパノール及び／又は

1,3-ジクロロ-2-プロパノールをアルカリを用いて脱塩化水素してエピクロルヒドリンを製造する方法に関するものである。

【従来の技術】

エピクロルヒドリンはエポキシ樹脂や合成ゴムの原料、塩素化ゴムの安定剤、グリシジルエーテル類、グリシジルエステル類、グリセリン及びその誘導体、アミン付加物その他の中間体あるいは出発物質として多量に使用されている。

エピクロルヒドリンは、従来塩化アリルと塩素水との反応によって得られる2,3-ジクロロ-1-プロパノールと1,3-ジクロロ-2-プロパノールの混合物である3～5重量％程度の低濃度水溶液を水酸化カルシウムのようなアルカリの懸濁液とを混合し、欄段式反応蒸留塔に供給して、脱塩化水素しつつ水蒸気でストリップングさ

塔頂から生成したエピクロロヒドリンを抜き出す方法で工業的に製造されている。この方法で得られるエピクロロヒドリンは上記のように低濃度の水溶液として得られるため、塔内液相が十分な溶解度の範囲内に保たれ、反応速度の低下は認められない。一方生成物のエピクロロヒドリンのための水蒸気が非常に消費される。水蒸気の摩単位をよめるために反応蒸留塔への供給液の合計重量に対してエピクロロヒドリンの高濃度のエピクロロヒドリンを使用する方法が提案されている（特開昭63-17874号）。しかしながら、このような高濃度のエピクロロヒドリンを使用すると、前記のような蒸留溶液を用いた場合に比して見掛けの反応速度が低下することが判明した。すなわちアルカリ分が低い供給液中のエピクロロヒドリン濃度が低いほど、その重量%のような高濃度のものが最近入手可能となった。一方エピクロロヒドリンの水への溶解度は水溶液中の濃度がその%以下のものであり、反応中生成する塩による塩析効果によって低下する。また生成物であるエピクロロヒドリンと水とのエピクロロヒドリンの分配比は1以下である。したがってアルカリ水溶液中のエピクロロヒドリン濃度が低くなり、見掛けの脱塩化水素速度が低下するものと推察される。反応速度の低下に伴い、塔頂留出物中のエピクロロヒドリンが増加する。塔内の滞留時間を長くすればエピクロロヒドリンの転化率は上昇するが、連次反応による消費のために、エピクロロヒドリンの選別率が低下する。留出したエピクロロヒドリンを蒸留で分離してリサイクルする。とも可能であるが、リサイクルすべき量が多いと蒸留塔での処理量が増え、設備費、エネルギーコスト共に増大し、損失量も増える等弊害が出て好ましくない。

これらの問題点を解決する方法としてアルカリ分の一部をジクロロプロパノールの供給位置より上部に供給する方法が提案されている（特開昭63-17874号）。この方法では生成したエピクロロヒドリンが水蒸気によりストリップされる過程で再びアルカリ分と接触する機会が増えるため、エピクロロヒドリンの開環反応を防ぎながらストリップすることは、塔の設計及び安定操作条件の両面から大きな困難を伴う。

本出願人は先に、階段式反応蒸留塔にジクロロプロパノールとアルカリ水溶液もしくはアルカリ懸濁液とを供給してエピクロロヒドリンを製造するに際し、分縮器を用いて、塔頂留出物のジクロロプロパノールに富む部分を凝縮させて蒸留塔に還流させることにより、供給液中のジクロロプロパノールの濃度が高い場合でも、ジクロロプロパノールの高い転化率でエピクロロヒドリンを高収率で得ることができる方法を提案した（特願平1-281419）。しかしながら、上記のように、ジクロロプロパノールの高濃度化に起因する見掛けの反応速度の低下は避けられず、これを分縮器のみの運転制御によって

補うことは必ずしも容易ではない。

本発明が解決しようとする課題は、

本発明の目的は、高濃度のエピクロロヒドリンとアルカリ水溶液又はアルカリ懸濁液と共に反応蒸留塔に供給する際のエピクロロヒドリンの転化率及びエピクロロヒドリンの選別率を共に高くする方法を提供することにある。

課題を解決するための手段及び作用は、

本発明者は、エピクロロヒドリンとアルカリ水溶液又はアルカリ懸濁液と共に反応蒸留塔に供給するに際して、高エピクロロヒドリンのモル当量に達しない量のアルカリ分を、一方低温で予め処理する。とにより、混合物中のエピクロロヒドリンの濃度を低下させ、高濃度のエピクロロヒドリン溶液を用いた場合に生じる見掛けの反応速度の低下を補い、エピクロロヒドリンの高い転化率でエピクロロヒドリンを高収率で得る方法を提出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、エピクロロヒドリンとアルカリ及び、又はエピクロロヒドリンとアルカリのモル当量より1.2モル当量のアルカリ分を含むアルカリ水溶液又は懸濁液を用いて脱塩化水素反応によりエピクロロヒドリンを製造するに際し、予め上記エピクロロヒドリン0.05～0.4モル当量のアルカリ分を10～40℃で混合して一部脱塩化水素させ、残部1.0～4.0モル当量のアルカリ分と共に反応蒸留塔に連続的に供給して残部を脱塩化水素させ生成したエピクロロヒドリンを水蒸気によりストリップングして塔頂から抜き出す、とを特徴とするエピクロロヒドリンの製造方法である。本発明で用いられるエピクロロプロパノールは上記のように2,3-ジクロロ-1-プロパノールでもよいし、1,3-ジクロロ-2-プロパノールでもよく、これらの混合物でもよい。

脱塩化水素反応に用いるアルカリ性化合物としてはアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、酸化物、又は弱酸との塩であり、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム等を水溶液又は懸濁液として使用する。その使用量はジクロロプロパノールの脱塩化水素反応に要する理論量の1.0～1.2倍である。ここに用いるアルカリ水溶液又は懸濁液の濃度は取扱いやさ、ジクロロプロパノールの溶解度から3～16重量%が適当である。

ジクロロプロパノールは反応蒸留塔に供給する前に、その1モル当量に対して、所定量のアルカリ分のうち0.05～0.3モル当量のアルカリ分を含有するアルカリ水溶液又はアルカリ懸濁液と10～40℃で処理して一部脱塩化水素させる予備反応を行う。

ジクロロプロパノールとして、前工程から導かれる粗製品を精製することなく、そのまま本発明の方法により脱

塩化水素させることができる。粗製品はしばしば塩化水素を含有しているため、中和のためのアルカリが必要である。この場合は予備反応に際して、上記のアルカリ分と中和に要するアルカリ分の合計量を供給すればよい。このように塩化水素を含有するジクロロプロパノールを用いる場合でも、本発明による予備反応を実施すれば反応蒸留塔の原料フィード口においては、塩化水素濃度を実質的にゼロにすることができ、塔内での中和反応と脱塩化水素反応の非定常化の防止、酸の存在による塔の腐食の防止等に効果がある。

予備反応したジクロロプロパノールは、所定の流量で反応蒸留塔に供給する。予備反応に用いた分の残りのアルカリ分は上記ジクロロプロパノールと塔へのフィード口の直前で混合して1つのフィード口から供給してもよいが、予備反応におけるジクロロプロパノールの転化率を厳密に制御し、混合物の組成を一定にして、反応蒸留塔内の反応を速やかに安定化させて定常状態を保持するためには、塔の同じ段に設けた別のフィード口から供給するのが望ましい。あるいはこのアルカリ分は分縮器の凝縮液と混合して供給してもよい。予備反応で生成したエピクロルヒドリンは塔に供給されると、容易に気相に移行し、液相中のジクロロプロパノールの濃度は、予備反応を行わなかったときと比較して低くなるのでその分溶解度起因する反応速度の見掛けの低下は押えられる。さらに予備反応によってジクロロプロパノールの転化率を予め上げておくことにより、塔内の滞留時間を短くすることができ、塔の段数を少なくすることも可能となる。塔内でのアルカリ濃度もその分低くできることも相俟って副生物の生成を軽減してエピクロルヒドリンの選択率を高くすることができる。また工業的生産に際しては塔の高さを低くすることができるから、架構その他の付帯設備も含めてプラントコストの低減に効果がある。このような効果を得るために、予備反応に際しては、ジクロロプロパノールとアルカリ分のモル当量比及び温度が重要である。ジクロロプロパノールの1モル当量に対して、アルカリ分が0.05モル当量未満の場合は殆ど改善効果が得られず、予備反応を行わず直ちに塔へ供給して反

転化率

$$= \left[1 - \frac{\text{留出液中のジクロロプロパノールのモル数}}{\text{供給液中のジクロロプロパノールのモル数}} \right] \times 100$$

選択率

$$= \frac{(\text{留出エピクロルヒドリンのモル数}) \times 100}{(\text{供給ジクロロプロパノールのモル数}) \times \text{転化率}} \times 100$$

応させた場合と同等である。またアルカリ分が0.3モル当量を超える場合はジクロロプロパノールの転化率が高くなると共に副生物の生成量が増えることによりエピクロルヒドリンの選択率が低下してエピクロルヒドリンの損失が無視できなくなり、予備反応の効果が得られず無意味である。予備反応の温度が40℃を超える場合はやはり生成したエピクロルヒドリンの加水分解による消費及び生成した塩との付加反応による消費が促進され、全反応終了後のエピクロルヒドリンの選択率が低下してしまう。予備反応の温度が10℃未満の場合は反応速度の低下、ジクロロプロパノールのアルカリ水中への溶解度の低下により実用的な時間で予備反応が完結し難く、場合によっては塔へのフィード組成が不安定になる等の弊害が生じ、好ましくない。

本発明方法に使用される予備反応のための装置としては攪拌槽型反応器や管型反応器が挙げられる。後者の場合には反応器の一部を環状にして反応混合物が循環できるようにし、ポンプで液を循環して混合効果を高めることができる。循環路中に静的ミキサーを挿入してさらに混合効果を高めることもできる。また予備反応は連続式で行ってもよいし、回分式で行ってもよい。

本発明方法に使用される反応蒸留塔としては、充填塔、多孔板塔、ダウンカマー付多孔板塔等が挙げられるが、就中ダウンカマーを有する多孔板塔が最適である。例えば塔の最上段に還流液のフィード口、最上段より4～6段下方の段に原料ジクロロプロパノールとアルカリ分のためのフィード口、最下段の下に水蒸気吹込みノズルを設けたものが用いられる。

ジクロロプロパノールの転化率、エピクロルヒドリンの選択率共に90%以上得たいときは、理論段数は、本発明の予備反応を実施しない場合、通常13～17段が必要であるが、本発明方法によれば10～11段で十分である。

【実施例】

以下実施例により本発明のエピクロルヒドリンの製造方法をより具体的に説明する。なお例中組成%はいずれも重量単位であり、

である。

反応蒸留塔は、水解のための酸と相立が容易であるように製作した。塔内径は高さ100mmの2つの1/2インチ板（間隔11.5%）を段々相立した両端から付の内径100mmの蒸留間隔11.5インチとして所要段数にして51.5インチの段々増減をきうになつており、相立て長の間隔11.5インチである。原料及びアルカリ分の1インチ100インチから塔目に、また最上段の右側に水蒸気吹込みノズルを設けた。塔頂排出口（100インチ熱面積）および蒸留式凝縮器を経て熱面積1300インチの蒸留式全縮器に接続されている。分縮器の凝縮液は原料ノズルと同じ段に、また全縮器の凝縮液は分液槽に入るように配管されている。分液槽の土層（水性層）は塔最上段に連流するように配管されており、土層（油層）は塔頂出液槽に入るようになっている。塔底からは液面調節により液面を一定に保ちながら液が排出され、集出液槽に入るように配管されている。全縮器出口及び分液槽上部は真空ポンプに接続し、塔の操作圧力を調整されるようにした。

実施例1

予備反応

水5.9kg及び水酸化カルシウムの含有率を含有する懸濁液10kgを、予め予め約40℃の予熱槽（スチール付鉄製で容量400の攪拌機に付込み、混合液を40℃で分間予備反応を行った後、直ちに冷却し、10℃を超えない温度に保った。予備反応率は33.9%であった。反応蒸留。

予備反応後の液を、上記攪拌機の底部排出口から、攪拌しながら2.54kg/分にて排出し、上記と同濃度のアルカリ懸濁液4.80kg/分と共に、上記反応蒸留塔に供給した。この反応蒸留塔は段数24段とし、水蒸気吹込みノズルから水蒸気1.7kg/分を吹込み、塔頂圧力600mmHg、塔頂温度86℃、塔底温度99℃、分縮器温度82℃で8時間運転して塔を安定化させた。分縮率は塔頂留出物に対して4.0%であった。塔の安定化後、全縮器の凝縮液から分縮された油層をサンプリングし、ガスクロマトクロマトグラフ法で分析したところ、2,3-ジクロロロー1-プロパノールの転化率98.0%、エピクロロヒドリンの選択率98.5%、油層中の2,3-ジクロロロー1-プロパノールの含有量は3.9%であった。

実施例2

予備反応：

2,3-ジクロロロー1-プロパノール58.5%、1,3-ジクロロロー2-プロパノール4.4%、水26.9%、塩化水素10.2%の混合物17.6kgと水酸化カルシウム10%を含有する懸濁液31.0kgを用いて実施例1と同様にして60分間予備反応させた。予備反応率は4.0%であった。

比較例

実施例1と同様に予備反応蒸留塔に液を供給し、同じ濃度のアルカリ懸濁液を供給し、実施例1で用いたのと同じ反応蒸留塔に供給し、水蒸気吹込みノズルから水蒸気1.7kg/分を吹込み、塔頂圧力600mmHg、塔頂温度86℃、塔底温度99℃、分縮器温度82℃で8時間運転して塔を安定化させた。分縮率は塔頂留出物に対して4.0%であった。塔の安定化後、全縮器の凝縮液から分縮された油層をサンプリングし、ガスクロマトクロマトグラフ法で分析したところ、2,3-ジクロロロー1-プロパノールの転化率は98.0%、エピクロロヒドリンの選択率は98.5%、油層中の2,3-ジクロロロー1-プロパノールの含有率は3.9%であった。2,3-ジクロロロー1-プロパノールの転化率は両者あわせて99.2%、エピクロロヒドリンの選択率は99.0%、油層中の2,3-ジクロロロー1-プロパノールの含有率は3.9%であった。

比較例

実施例1において、予備反応を行わず、2,3-ジクロロロー1-プロパノール、水及び水酸化カルシウム懸濁液を、上記反応蒸留塔に直接供給し、実施例1と同様に脱塩化水素反応を行った。2,3-ジクロロロー1-プロパノールの転化率は96.1%、エピクロロヒドリンの選択率は94.5%、油層中の2,3-ジクロロロー1-プロパノールの含有率は3.3%であった。

以上の実施例、比較例より、予備反応を行う、とにより、2,3-ジクロロロー1-プロパノールの転化率と特にエピクロロヒドリンの選択率が改善される、と明らかである。

（発明の効果）

本発明の方法により予め2,3-ジクロロロー1-プロパノールを過少のアルカリ分と低温で予備反応させた後、反応蒸留塔に供給することにより、不要な副反応を最小限に抑えることができる。その分、塔へ供給すべきアルカリ分を少なくすることができ、塔内のアルカリ濃度を全体として低くでき、エピクロロヒドリンの加水分解を軽減できる。これらはいずれもジクロロプロパノールの転化率を高くしつつ、エピクロロヒドリンの選択率を向上させるのに効果がある。本発明法は高濃度のジクロロプロパノールを用いる場合、特に2,3-ジクロロロー1-プロパノールの見掛けの反応速度の低下が著しいので、その低下を補う方法として有効である。また2,3-ジクロロロー1-プロパノールと1,3-ジクロロロー2-プロパノールとの混合物を用いる場合、後者の反応速度の方が大きいので、予備反応を行うことにより後者が先に消費され、塔に供給されるときは前者の含量が相対的に多くなるので、塔内では前者に最適又はそれに近い操作条件を選択することができ、反応制御が容易になる。さらに反応が進んだ分だけ塔の段数を少なくすることができ、全量塔内で反応させた場合よりも副生物を低減できるため缶出液中の有機物含量も少なくすることができる等工業的に有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 田中 亘

兵庫県神戸市灘区篠原本町5丁目4-24

L2 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2008 ACC on ITN

AN 1992:42210 CAPLUS

DN 116:42210

TI Manufacture of epichlorohydrin

IN Otsuga, Masanari; Nakada, Tetsuya; Takeda, Shinzo; Yamamoto, Ryoichi; Hata, Akira; Tanaka, Wataru

PA Daiichi Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.

CODEN: JEXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN, CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 03223267	A	19911002	JP 1990 19803	19900129
	JP 06025196	B	19940406		
PRAI	JP 1990 19803		19900129		
AB	In the manufacture of epichlorohydrin (I) by dehydrochlorination of 1 mol $\text{ClCH}_2\text{CHClCH}_2\text{OH}$ (II) and/or $(\text{ClCH}_2)_2\text{CHOH}$ with an aqueous solution or dispersion of 1-1.2 mol alkali, the yield is increased by pretreating part of the dichloropropanol with 0.05-0.4 mol alkali at 10-40°, continuously feeding the remainder of the dichloropropanol with 0.7-1.15 mol alkali to a reactor-distillation column to complete the reaction, stripping I with steam, and removing I from the column head. II was pretreated with a 5% aqueous dispersion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at 40° in a stirred tank for 23% conversion, and the reaction mixture was fed with the aqueous $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dispersion to a 24-plate reactor-distillation column (top 86°, bottom 99°, partial condenser 82°) with introduction of steam to give 98.0% conversion of II with 98.5% selectivity to I, vs. 96.1 and 97.5, resp., without the pretreatment.				

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2008 THE THOMSON CORP on STN
 AN 1991-335124 [46] WPIDS
 DNC C1991-144568 [21]
 TI Epichlorohydrin production for epoxy* resin raw material - by
 de-hydro-chlorinating using e.g. alkali solution of 2,3-di:chloro-1- and/or
 1,3-di:chloro-2-propanol and alkali for synthetic rubber
 DC A18; A41; E13
 IN HATA A; NAKADA T; OSUGA M; TAKEDA S; TANAKA W; YAMAMOTO R
 PA (OSAS-C) DAISO CO LTD
 CYC 1
 PI JP 03223267 A 19911002 (199146)* JA <--
 JP 06025196 B2 19940406 (199417) JA 5
 ADT **JP 03223267 A** JP 1990-19803 19900129; JP 06025196 B2 JP
 1990-19803 19900129
 FDT JP 06025196 B2 Based on JP 03223267 A
 PRAI JP 1990-19803 19900129
 IC ICM C07D301-26
 IPCR C07D0301-00 [I,C]; C07D0301-26 [I,A]; C07D0303-00 [I,C]; C07D0303-08 [I,A]
 AB JP 03223267 A UPAB: 20050502
 Epichlorohydrin is produced by dehydrochlorination reaction, using aqueous
 alkali solution or alkali suspension containing 2,3-dichloro-1- and/or
 1,3-dichloro-2- propanol of 1 mol. equivalent and alkali of 1-1.2 equivalent
 Alkali of 0.05-0.4 mol. equivalent is mixed previously with dichloropropanol
 for partial dehydrochlorination. Mixture and alkali of 1.15-0.7 mol. equivalent
 are supplied continuously in reaction distilling column to apply
 dehydrochlorination to residue. Stripping is applied to grown
 epichlorohydrin, using water vapour. Epichlorohydrin is removed from
 column.
 USE/ADVANTAGE - Produces epichlorohydrin used in epoxy resin or
 synthetic rubber raw materials, stabiliser for chlorinated rubber,
 intermediate or starting substance for glycidyl ethers, glycidyl esters,
 glycerine or its derivative, or amine additive. Minimises side reaction.
 Result reduces alkali supplied to column, reducing alkali concentration in
 column. Result increases conversion ratio of dichloropropanol and improves
 selectivity of epichlorohydrin. @(5pp Dwg.No.0/0)
 MC CPI: A01-E07; A08-A01A; E07-A03A

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-223267

(43)Date of publication of application : 02.10.1991

(51)Int.Cl.

C07D303/08

C07D301/26

(21)Application number : 02-019803

(71)Applicant : DAISO CO LTD

(22)Date of filing : 29.01.1990

(72)Inventor : OSUGA MASANARI
NAKADA TETSUYA
TAKEDA SHIZUO
YAMAMOTO RYOICHI
HATA AKIRA
TANAKA WATARU

(54) PREPARATION OF EPICHLOROHYDRIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare epichlorohydrin in high conversion and yield by preliminarily reacting dichloropropanol with an alkali, feeding the preliminary reaction product into a reaction distillation tower and subsequently subjecting the product to the remaining dehydrochlorination reaction in the tower.

CONSTITUTION: 2,3-Dichloro-1-propanol and/or 1,3-dichloro-2-propanol is preliminarily treated with an aqueous solution or suspension containing 0.05-0.4 molar equivalent of an alkali (e.g. CaOH) at 10-40°C. The preliminarily treated product is continuously fed into a reaction distillation tower together with 1.15-0.7mol equivalent of an alkali for the remaining dehydrochlorination reaction to provide the objective compound. The epichlorohydrin is useful as a raw material for epoxy resins or synthetic rubbers, as a stabilizer for chlorinated rubbers, or as an intermediate or starting substance for glycidyl ethers, amine adducts or others.